

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-249089

(43)Date of publication of application : 04.09.1992

(51)Int.Cl.

H05B 3/14
G01N 27/12
G01N 27/14
// G01N 27/41
G01N 27/419

(21)Application number : 03-036866

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1991

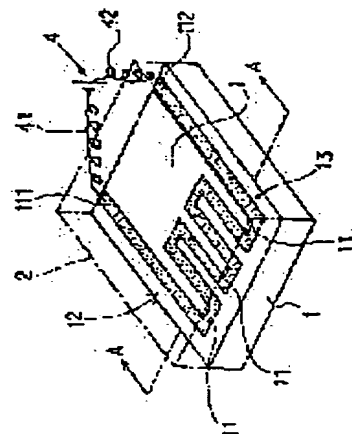
(72)Inventor : YAMAUCHI NORIYOSHI
HIRANO MASANORI
ISOBE TAKAMASA
KATO MASAKI
SATOU FUYUTOSHI
TODA KENGO

(54) CERAMIC HEATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high durability ceramic heater by eliminating risk of accumulation of cation such as alkali earth deriving from a sintering aid agent on the neg. electrode side, in case a DC voltage is impressed on a metal resistance, or swelling and cracking of the ceramic heater, and preventing also on the pos. electrode side bulging resulting from O₂ generation due to electrolysis of oxides such as sintering aid agent.

CONSTITUTION: In a ceramic heater according to the invention, a metal resistance 11 is embedded in a sintered body of alumina ceramics, and a power supply is connected to impress a DC voltage on this metal resistance 11. Thereby the whole sintered body can be heated. The sintered body contains 98wt.% or more alumina and 2wt.% or less sintering aid agent. One representative application of this ceramic heater is the heater part of a sensor element for O₂ contained in car exhaust gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-249089

(43) 公開日 平成4年(1992)9月4日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/14		B 8715-3K		
G 0 1 N 27/12		D 7363-2J		
27/14		7363-2J		
		6923-2J	G 0 1 N 27/46	3 2 5 H
		6923-2J		3 2 7 H

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-36866	(71) 出願人	000004293 株式会社ノリタケカンパニーリミテド 愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月5日	(72) 発明者	山内 則義 三重県四日市市あかつき台2丁目2番地145号
		(72) 発明者	平野 正典 愛知県豊明市阿野町黒部18番地の7
		(72) 発明者	磯部 隆昌 愛知県名古屋市緑区横吹町1116番地
		(74) 代理人	弁理士 高橋 祥泰

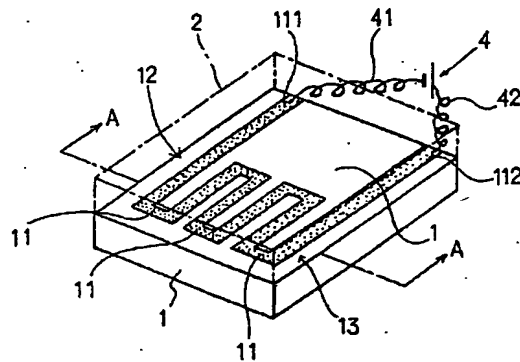
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックスヒーター

(57) 【要約】

【構成】 アルミナセラミックス焼結体の内部に金属抵抗体11を埋め込み、この金属抵抗体11に直流電圧を印加するため電源を接続し、上記焼結体全体を加熱するように構成したセラミックスヒーターであって、上記焼結体はアルミナが98重量%以上、焼結助剤が2重量%以下である。このセラミックスヒーターは、例えば自動車排気ガス中のO₂検出素子のヒーター部として用いられる。

【効果】 上記金属抵抗体11に直流電圧を印加して使用する場合、負極側12に焼結助剤より出来るアルカリ土類等のカチオンが集積したり、セラミックスヒーターのふくれやクラックを生ずることがない。また、正極側にも焼結助剤等の酸化物の電気分解によるO₂発生に起因する盛り上がりを生ずることがない。そのため、上記セラミックスヒーターは、耐久性に優れる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナセラミックスの焼結体の内部に金属抵抗体を埋め込んでなり、該金属抵抗体に直流電圧を印加して焼結体全体を加熱するよう構成したセラミックスヒーターであって、上記焼結体はアルミナが98重量%以上、焼結助剤が2重量%以下であることを特徴とするセラミックスヒーター。

【請求項2】 請求項1において、焼結体はアルミナが99重量%以上であることを特徴とするセラミックスヒーター。

【請求項3】 請求項1において、焼結助剤はSiO₂と、CaO、BaO、MgO、SrOのいずれか1種以上とよりなることを特徴とするセラミックスヒーター。

【請求項4】 請求項1において、直流電圧が10ボルト以上であることを特徴とするセラミックスヒーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加熱型ガスセンサーのヒーター部、赤外線乾燥用ヒーター等に使用する、耐久性に優れたセラミックスヒーターに関する。

【0002】

【従来技術】 従来、セラミックヒーターは、アルミナを主体とするセラミックス原料が用いられている。そして、このアルミナ原料は板状のグリーンシートに成形した後、高温で焼成してアルミナセラミックス基板とする。また、該基板表面又は基板内部に、白金粒子を含有する金属抵抗体を厚膜印刷により形成後、一体的に焼成してセラミックスヒーターとする。そして、このセラミックスヒーターは、例えばその上にO₂センサーを貼り付け、例えば自動車の排気ガスセンサーにおけるヒーター部として用いる（図2参照）。このように、セラミックスヒーターはO₂検出素子として用いる場合、自動車排ガスにより700～800℃以上という高温雰囲気曝される。また、上記金属抵抗体には、ヒーター発熱のために、10ボルト以上、時には15ボルト以上の高い電圧が負荷される。

【0003】

【解決しようとする課題】 ところで、上記セラミックスヒーターを、上記のごとく高温下、高電圧負荷の下で長時間使用すると、上記セラミックスヒーターには、クラック、ふくれ、盛り上がりを生ずる。そのため、上記セラミックスヒーターは使用が不可能となることがある。発明者らは、上記クラックや盛り上がりの発生理由について種々検討した結果、次のことを見出した。まず、上記クラックは、金属抵抗体の負極側にアルカリ土類等のイオンが移動集積し、そのため体積が増大し、或いは熱膨張係数の変化による応力歪みの発生により、クラックが発生することが判明した。

【0004】 一方、正極側には、O₂ガスが発生し、これによりセラミックスヒーター中に空洞が生じて盛り上

2

りがができることが判明した（図3参照）。これらは、セラミックスヒーター中における一種の電気分解により生ずるものと考えられる。そこで、発明者らは、上記クラック及び盛り上がりの発生を解消すべく、更に検討を進めた結果、セラミックスヒーターにおけるアルミナの純度と焼結助剤の配合割合に問題があることを突き止めた。本発明は、上記問題点に鑑み、負極側のふくらみ、クラック及び正極側の盛り上がり等の欠陥を生ずることがなく、耐久性に優れたセラミックスヒーターを提供しようとするものである。

【0005】

【課題の解決手段】 本発明は、アルミナセラミックスの焼結体の内部に金属抵抗体を埋め込んでなり、該金属抵抗体に直流電圧を印加して焼結体全体を加熱するよう構成したセラミックスヒーターであって、上記焼結体はアルミナが98重量%以上、焼結助剤が2重量%以下であることを特徴とするセラミックスヒーターにある。本発明において最も注目すべきことは、アルミナセラミックス中のアルミナを98重量%以上としたことにある。このように、アルミナを98重量%以上とする理由は、アルミナセラミックス焼結体中のアルミナを98重量%以上とすることにより、セラミックスヒーターの使用における負極側のクラック、ふくらみ、正極側に盛り上がり急激に減少することによる（図8参照）。

【0006】 上記アルミナとしては、好ましくは、α型のものを用いる。また、該アルミナは99重量%以上であることが特に好ましい。また、金属抵抗体としては、例えば白金粒子を含有する白金ペーストの抵抗発熱体を、厚膜印刷法により形成する。直流電圧は、例えば自動車における通常10ボルト以上で使用されるバッテリー（電源）と、上記金属抵抗体とを電気的に接続することにより、印加する。また、焼結助剤は、SiO₂とCaO、BaO、MgO、SrOのいずれか1種以上とからなることが好ましい。

【0007】

【作用及び効果】 本発明のセラミックスヒーターにおいては、焼結体はアルミナが98重量%以上含有されている。そのため、該セラミックスヒーターの金属抵抗体に、直流電圧を印加し、長時間用いる場合においても、負極側に焼結助剤に由来するアルカリ土類等のカチオンが移動集積することが少ない。それ故、上記セラミックスヒーターの負極側に、クラックを生ずることがない。また、負極側近傍において、金属抵抗体の断線を生ずることもない。また、上記セラミックスヒーターの正極側においては、焼結助剤等の酸化物の電気分解に起因して、酸素ガスの発生を生ずることが少ない。そのため、上記正極側に盛り上がり又はクラックを生じない。また、正極側近傍においても、上記断線を生じない。したがって、本発明によれば、ふくらみ、クラック又は盛り上がり等の欠陥を生ずることがなく、耐久性に優れたセ

ラミックスヒーターを提供することができる。

【0008】

【実施例】実施例1

本発明の実施例にかかるセラミックスヒーターにつき、図1及び図2を用いて説明する。即ち、本例のセラミックスヒーターは、図1に示すごとく、アルミナセラミックス焼結体の内部に金属抵抗体11を埋め込んでなり、該金属抵抗体11に直流電圧を印加して、該焼結体全体を加熱するよう構成してなる。そして、ここで注目すべきことは、上記焼結体は、アルミナが98重量%以上で、焼結助剤が2重量%以下にしたことである。

【0009】上記セラミックスヒーターは、図2に示すごとく、アルミナセラミックス焼結体からなる基板1と、該基板1上に形成した金属抵抗体11のパターンと、上記基板11を覆うアルミナセラミックス焼結体からなるカバー2とよりなる。そして、このセラミックスヒーター上にO₂センサー3を貼着して、O₂検出素子とする。即ち、上記セラミックスヒーターは、自動車の排気ガス中の酸素ガスを検出するためのO₂検出用素子におけるヒーター部として用いられる。上記アルミナセラミックス焼結体は、アルミナが98重量%以上と、アルカリ土類等の焼結助剤2重量%以下とからなる。上記基板1は、焼成後の厚みが0.7mmの板状のアルミナセラミックス焼結体よりなる。また、上記カバー2は、焼成後の厚みが0.3mmの板状のアルミナセラミックス焼結体よりなる。これらの両アルミナセラミックス焼結体は、仮焼原料を、予めドクターブレード法によって板厚さが異なるグリーンシートを形成する。

【0010】上記金属抵抗体11は、白金ペーストをスクリーン印刷法により、上記基板1のグリーンシート上に印刷して形成する。その後、該基板1上にカバー2を重ねる。そして、熱圧着により、これらのグリーンシートを一体的に焼成して、図2に示すごとく、基板1と金属抵抗体11とカバー2とよりなるセラミックヒーターを得る。上記セラミックヒーターには、その上にO₂センサー3を貼り付けることにより、O₂検出素子とする。上記直流電圧は、自動車におけるバッテリー電源4に接続して印加する。即ち、図1に示すごとく、上記金属抵抗体11の一端111に、負極側のリード線41を接続する。また、該金属抵抗体11の他端112には、正極側のリード線42を接続する。

【0011】次に、作用効果につき説明する。本例のセラミックスヒーターにおいては、アルミナが98重量%以上含有されている。そのため、該セラミックヒーターの金属抵抗体11に電源4を接続して、直流電圧を印加し長時間使用する場合、負極側12に焼結助剤に由来するアルカリ土類等のイオンが移動集積することが少ない。それ故、上記セラミックヒーターの負極側12に、ふくらみ、クラックを生じない。また、負極側12においては、上記金属抵抗体11の断線を生じない。ま

た、上記セラミックスヒーターの正極側13においては、焼結助剤等の酸化物の電気分解に起因して、酸素ガスの発生を生ずることが少ない。そのため、上記正極側13には、盛り上がり及びクラックを生じない。また、正極側13近傍においても、上記金属抵抗体11の断線を生じない。したがって、本例によれば、ふくらみ、クラック及び盛り上がり等の欠陥を生ずることがなく、耐久性に優れたセラミックヒーターを得ることができる。

【0012】実施例2

本例は、上記実施例1に示したセラミックヒーターにつき、図8に示すごとく、アルミナと焼結助剤との配合割合を種々に変えて、そのふくらみ、クラックの発生の状況、盛り上がりの発生状況につき、測定したものである。まず、本発明のセラミックヒーターの代表例として、アルミナが98重量%のもの1種類と、アルミナが99重量%以上のものを3種類それぞれ準備する。また、比較例として、従来のセラミックヒーターの組成のものを2種類準備する。次に、本発明及び比較例のセラミックヒーターの試料の製造法につき概要を説明する。ナトリウム化合物が低含有量（ローソーダ）の平均粒径が3μmのアルミナを主原料とし、これに焼結助剤の仮焼成原料を特定割合で混合する。そして、表1に示すごとく、アルミナの純度が94重量%（C1）及び96重量%（C2）の比較例と、アルミナの純度が98重量%（試料1）、99重量%（試料2）、99.5重量%（試料3）99.9重量%以上（試料4）のアルミナセラミックス原料を準備する。上記仮焼原料としては、工業用炭酸カルシウム、工業用炭酸マグネシウム、純度99.5重量%以上の珪砂を、アルミナ製ポットミルにより混合粉碎し、電気炉にて、1100℃で仮焼したものを用いる。

【0013】次に、ドクターブレード法により基板用及びカバー用のグリーンシートを、上記アルミナの純度の異なる原料を用いてそれぞれ作成する。次いで、上記基板用のグリーンシート上に、白金ペーストを用いてスクリーン印刷法により、金属抵抗体（図1、図2）を印刷する。次いで、上記基板用グリーンシート上に、カバー用のグリーンシートを重ねて置く。そして、これらのグリーンシートを積層した状態で電気炉にて、アルミナの純度に応じて1550～1640℃で一体的に焼成する。これにより、図3、図4に示すごとく、カバーありのセラミックヒーター及びカバーなしの試料1～4及び比較例C1、C2のセラミックヒーターを、それぞれ作成する。

【0014】次に、上記セラミックヒーターの金属抵抗体11に13ボルトの直流電圧を印加し、その表面温度が約1100℃となった後2時間経過後に、負極側のふくらみ、クラックの有無、正極側の盛り上がりの状況について測定し、観察した。なお、上記ふくらみの大小

については、表面粗さ測定器を用いて測定した。その結果を、図3～図8及び表1に示す。まず、図3～図6は、比較例におけるふくらみ、クラック、盛り上がりの発生状況を示すもので、以下これを詳述する。図3は、カバーなしのセラミックスヒーターにつき、ふくらみ121及び盛り上がり131の発生状況を示すものである。即ち、負極側12においては、金属抵抗体11の下方にふくらみ121を生じていた。該ふくらみ121の厚みNは、表1より知られるごとく、試料C1については66 μ m、試料C2については55 μ mである。これに対し、本発明の試料1のふくらみの厚みNは、40 μ m、試料2～3のふくらみの厚みNは18～23 μ mと低かった。以上の結果を図8に示す。同グラフにおいて、○印が負極側に生じたふくらみを示すものである。また、×印が正極側に生じた盛り上りを示す。

【0015】即ち、比較例の試料C1、C2は、金属抵抗体の厚み(t)の20 μ mを差し引くと、実質上46 μ m、35 μ mのふくらみを生じていることになる。これに対し、本発明の試料1のふくらみの厚みNは、実質上20 μ m(40-20)である。また、試料2のふくらみは、実質上3 μ m、試料3のふくらみは実質上0(-2 μ m)、試料3のふくらみは、実質上1 μ mであることがわかる。一方、図3に示すごとく正極側13においては、空洞部133に起因して、盛り上がり131を生じていた。該盛り上がり131の厚みMは、表1より知られるごとく、試料C1については70 μ m、試料*

*C2については45 μ mである。これに対し、図6に示すごとく、本発明の試料1のふくらみ124の厚みSは10 μ mである。また、試料2～4については、図7に示すごとく、ふくらみは生じていなかった。また、図4はカバーありのセラミックスヒーターにつき、イオンの移動集積122の状況を示すものである。また、図5～図7はカバーなしのセラミックスヒーターにつき、ふくらみ123、124及び盛り上がり132の有無の状況を示すものである。即ち、負極側12においては、比較例の試料C1及びC2の金属抵抗体11の周囲には、図5に示すごとく、厚さLの大きなふくらみ123を生じていた。これは、Caイオンの集積123が顕著に生じたからである。これに対し、試料1～4については、Caイオンの集積は殆ど認められなかった。一方、正極側においては、上記図3～図5より知られるごとく、試料C1については厚みRが大きな凸レンズ状のふくらみ132を有し、内部に空洞を生じていた。また、試料C2については、ふくらみの程度はわずかな厚みMであるが、大きなクラック133を生じていた。これに対し、本発明の試料1については、図6に示すごとく、わずかなふくらみが認められたに過ぎなかった。また、図7に示すごとく、試料2～4については、クラックは全く認められなかった。

【0016】

【表1】

試料	アルミナ純度(%)	カバーなしヒーター 評価法		カバーありヒーター 評価法		区分
		負極側 盛り上がり (μ m)	正極側近傍 ふくらみ (μ m)	負極側	正極側近傍	
1	98	40	10	Ca濃度 低	わずかなクラック	本発明
2	99	23	ほぼ 0	Ca濃度 低	クラックなし	
3	99.5	18	“ 0	Caほぼ 0	“	
4	99.9 以上	21	“ 0	Ca検出されず	“	
C1	94	66	70	Ca濃度 高	クラック大(凸レンズ状)	比較例
C2	96	55	45	Ca濃度 高	クラック大	

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のセラミックスヒーターの透視斜視図。

【図2】図1のA-A矢視断面図。

【図3】比較例のセラミックスヒーター(カバーなし)の断面図。

【図4】比較例のセラミックスヒーター(カバーあり)の断面図。

【図5】比較例のセラミックスヒーターに生じたふくらみ、盛り上がりの模式断面図。

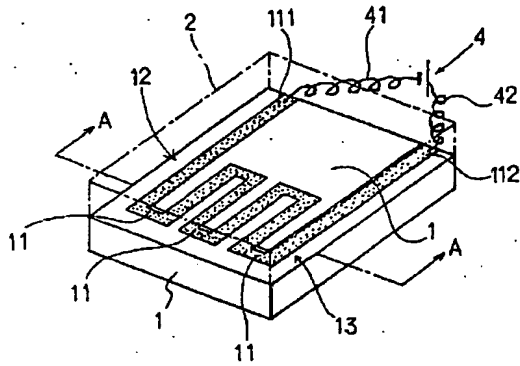
【図6】実施例(試料1)のセラミックスヒーターに生じたふくらみ、盛り上がりの模式断面図。

7

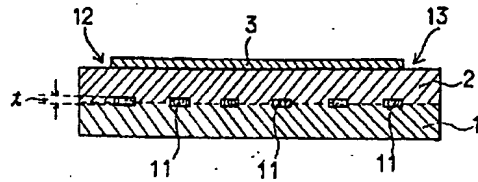
【図7】実施例（試料2～4）のセラミックスヒーターに生じたふくれ、盛り上がりの模式断面図。

【図8】実施例2のアルミナ含有量とふくらみ・盛り上がりの状況との関係を示すグラフ。

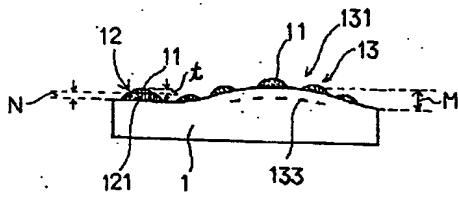
【図1】



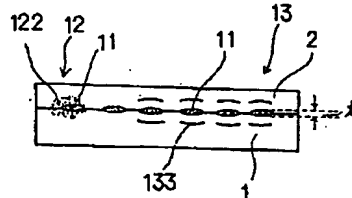
【図2】



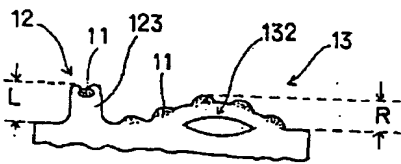
【図3】



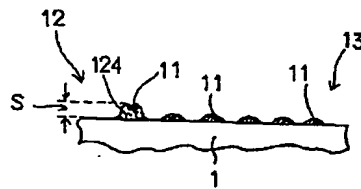
【図4】



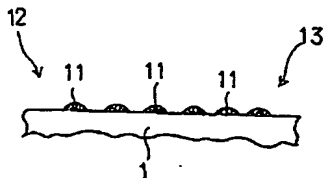
【図5】



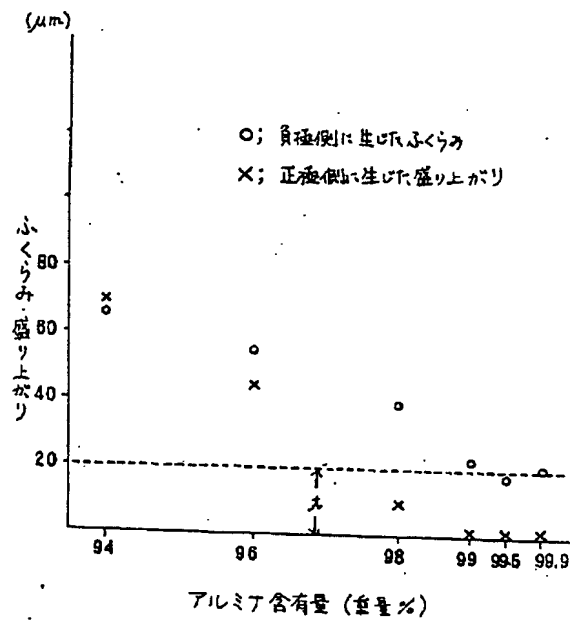
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// G 0 1 N 27/41

27/419

(72) 発明者 加藤 正樹

愛知県西加茂郡三好町大字三好字東山300
番地

(72) 発明者 佐藤 冬季

愛知県西加茂郡三好町大字三好字東山300
番地

(72) 発明者 戸田 健吾

愛知県西加茂郡三好町大字三好字東山300
番地